

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-073703

(43)Date of publication of application : 19.03.1996

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08K 3/00
C08K 5/00
H01L 21/56
H01L 23/29
H01L 23/31
H01L 33/00

(21)Application number : 06-208526

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.1994

(72)Inventor : TSUCHIDA SATORU
KOSAKA MASAHIKO
HIROKAWA KOZO
NAKAMURA YASUAKI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE PRODUCED USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an epoxy resin compsn. capable of forming a coating film excellent in persistence of release properpites on the surface of a mold, and an inexpensive optical semiconductor device requiring no dummy shots thereof and greatly improved in the no. of continuous shots thereof.

CONSTITUTION: An epoxy resin compsn. comprises as components (A) an epoxy resin, (B) a curing agent, (C) a curing accelerator, (D) a low-molecular polyolefin wax, and (E) an inorg. and/or org. filler having a Mohs hardness of at most 7. An optical semiconductor device is sealed using a mold surface-treated with this epoxy resin compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73703

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N J N			
C 0 8 K 3/00	N K T			
5/00	N K Y			
		6921-4E	H 0 1 L 23/ 30	F
		6921-4E		R
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-208526

(22) 出願日 平成6年(1994)9月1日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 土田 悟

茨城県結城市大字鹿窪1772-2 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72) 発明者 小坂 正彦

茨城県結城市大字鹿窪1772-2 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72) 発明者 広川 孝三

茨城県結城市大字鹿窪1772-2 日立化成
工業株式会社下館工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び該組成物を用いて製造した光半導体装置

(57) 【要約】

【目的】 金型表面に持続性に優れた離型性を有する皮膜を形成するエポキシ樹脂組成物、及び該組成物で表面処理した金型を用いて、ダミーショットを不要とし、また連続ショット数が大幅に向上した安価な光半導体装置を提供する。

【構成】 成分として (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 硬化促進剤、(D) 低分子量ポリオレフィンワックス、(E) モース硬度が7以下の無機質及び/又は有機質の充填剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物並びに該エポキシ樹脂組成物により表面処理した金型を用いて封止した光半導体装置。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 成分として (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 硬化促進剤、(D) 低分子量ポリオレフィンワックス、(E) モース硬度が 7 以下の無機質及び／又は有機質の充填剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 (D) の低分子量ポリオレフィンワックスが分子量 1000～10000 の範囲の酸化型ポリエチレンワックス及び／又は酸化型ポリプロピレンワックスである請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 低分子量ポリオレフィンワックスの配合量が (A)～(D) 成分の合計量の 5～50 重量% の範囲である請求項 1 又は 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 充填剤の配合量が (A)～(E) 成分の合計量に対して 20～90 重量% である請求項 1～3 の何れかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れかに記載のエポキシ樹脂組成物により表面処理した金型を用いて封止した光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光半導体素子を封止するためのトランスファモールド用金型表面に離型性の皮膜を形成するためのエポキシ樹脂組成物及び該組成物により表面処理された金型を用いて製造した光半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 発光素子、受光素子等の光半導体素子の封止材料として、透明性、耐熱性、接着性、電気特性等に優れるという観点から、一般に酸無水物硬化エポキシ樹脂系の封止材料が使用されている。この封止材料には、金型からの離型性を改善する目的で内部離型剤が添加されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この封止材料は透明性が重視されるため、内部離型剤としては樹脂と相溶性を有する（離型効果の乏しい）ものに限定されており、また、添加量も少量に抑えられている。このため、トランスファモールドを行った場合、成形品の金型からの離型が不十分であり、成形作業性や成形歩留が著しく劣った。これを改善するため、一般的には、あらかじめ金型にシリコン系離型剤や弗素系離型剤のような外部離型剤を吹き付け、成形品の金型からの離型性を向上させている。

【0004】 上記の対策は、トランスファモールドのショット数が少ないうち(2～3 ショット)は効果的であるが、ショット数の増加に伴い離型性が急激に悪化する。このため、トランスファモールド作業中、頻繁に離型剤を金型に吹き付ける作業を繰り返す必要があった。また、この場合は離型剤を金型に噴射した後に、ダミー

材料を 1～2 回モールドして金型の汚れを除去してから製品をモールドする必要があり、コスト的にも連続生産を行う上でも大きな問題となっていた。本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、その目的は、金型表面に持続性に優れた離型性を有する皮膜を形成するエポキシ樹脂組成物を提供することと、この金型を用いることにより、ダミーショットを不要とし、また連続ショット数を大幅に向上させて安価な光半導体装置を提供することにある。

10 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねる中で、種々の離型剤（滑材）について検討を加えた。その結果、エポキシ樹脂組成物と相溶性を有する離型剤を離型付与剤に用いた場合には、離型性は殆ど発現しないことを確認した。一方、エポキシ樹脂組成物と完全に非相溶な離型剤を用いた場合も、離型付与性が殆ど発現されないという知見を得た。そこで本発明者らは、エポキシ樹脂組成物と準相溶性を示す離型剤について研究を進めた。その結果、特定の低分子量ポリオレフィンワックスを用いることにより、金型に優れた離型性及び離型持続性を付与出来ることを見出し、本発明に到達したものである。

20

【0006】 本発明は、成分として (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 硬化促進剤、(D) 低分子量ポリオレフィンワックス、(E) モース硬度が 7 以下の無機質及び／又は有機質の充填剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物並びに該エポキシ樹脂組成物により表面処理した金型を用いて封止した光半導体装置に関する。

【0007】 上記の (A) 成分となるエポキシ樹脂としては、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するもので、エポキシ樹脂成形材料として使用されているものであれば制限はなく、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を代表とするフェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノール A、ビスフェノール F、スフェノール S 等をジグリシジルエーテル、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジリアミン型エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸により酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂のようなものがあり、これらを適宜何種類でも併用することが出来る。

40

【0008】 (B) 成分である硬化剤は、エポキシ樹脂と硬化反応を示すものであれば特に制限されず、公知の硬化剤が使用されるが、トランスファ成形性を考慮すると、フェノール樹脂又は酸無水物が好ましい。このうち、酸無水物はモノマであるためトランスファ成形時に一部が蒸発して金型に付着するため、離型付与剤として

50

の硬化剤はフェノール樹脂がより好ましい。このフェノール樹脂としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA等のフェノール類とホルムアルデヒドとを酸性触媒下で縮合反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂があり、これらは単独で用いることも出来るし、また2種以上を併用してもよい。該(A)成分と(B)成分との配合量は、(A)成分中のエポキシ基の数と(B)成分中の水酸基の数との比が0.7~1.3になるように配合することが好ましい。

【0009】本発明で用いる(C)成分である硬化促進剤は、エポキシ樹脂と硬化剤との硬化反応を促進するものであり、この硬化促進剤としては、例えば、1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の三級アミン、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩などが挙げられる。これらの硬化促進剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。硬化促進剤の配合量は(A)成分のエポキシ樹脂と(B)成分の硬化剤との合計量に対し0.1~5重量%がよい。

【0010】本発明において、(D)の低分子量ポリオレフィンワックスは離型皮膜の主成分となるものである。ポリオレフィンワックスとしては種々のものが知られており、例えばポリエチレンワックスやポリプロピレンワックスが挙げられるが、これらのワックス類はエポキシ樹脂組成物に非相溶であるため、離型付与性が乏しい。本発明におけるポリオレフィンワックスはエポキシ樹脂組成物と準相溶性を示す必要があるため、例えば、分子構造内にエポキシ基と反応性を有する官能基が導入される。官能基としてはCOOH基、OH基等が好適であり、ポリオレフィンワックスにポリエチレンやポリプロピレンを用いた場合には、空気或いはオゾンによる酸化により上記の官能基を導入することが出来る。また、上記の官能基をグラフト重合により導入して、酸化型ポリエチレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックスを得ることも可能である。そして、これら酸化型ポリオレフィンワックスは酸価が5~30の範囲のものが好ましく用いられる。

【0011】また、本発明で用いる低分子量ポリオレフィンワックスの分子量は、1000~10000の範囲にあるのが好ましい。分子量が小さいとエポキシ樹脂組

成物との相溶性が高まるために離型付与性が低下し、逆に分子量が大きすぎるとエポキシ樹脂組成物への均一分散性が悪化し、離型付与性が低下するためである。該

(D)成分の低分子量ポリオレフィンワックスの配合量は、上記(A)~(D)成分の合計量の5~50重量%の範囲にするのが好ましい。配合量が少ないと離型性、離型持続性が殆ど発現されず、本発明の目的が達成されない。逆に配合量が多過ぎると、タブレット成形化が困難になると共にトランスファ成形性も悪化するからである。

【0012】このような低分子量ポリオレフィンとしては例えばハイワックス4051E、4052E、4202E、1105A、2203A(以上三井石油化学工業社製酸化型ポリエチレンワックス)サンワックスE-310、E-330、E-250P(以上三井化成工業社製酸化型ポリエチレンワックス)、ユーメックス110TS(三井化成工業社製酸化型ポリプロピレンワックス)、PED-191、PED-521、PED-121、PED-153、PED-261、PED-522、PED-136(以上ヘキスト社製酸化型ポリエチレンワックス)等が挙げられ、これらは単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。これら低分子量ポリオレフィンワックスの配合方法は、あらかじめエポキシ樹脂と加熱混融して分散させても良いし、組成物の混合時又は混練時に直接添加して使用してもよい。また、このようにして製造された離型付与剤に上記低分子量ポリオレフィンワックスを少量(全重量の5重量%以下)ドライブレンドで添加することも本発明に含まれる。

【0013】(E)成分の充填剤は、本発明の離型付与剤がトランスファ成形した際に発生する薄バリ(ワックス成分)を抑制し、且つ硬化体の機械的強度を確保するために用いられる。充填剤の粒径は特に限定されないが、平均粒径で1~50μmのものが好ましく、充填剤として無機質充填剤を使用する場合は、その硬度がモース硬度で7以下のものを用いる必要がある。好ましくはモース硬度5以下のものがよい。モース硬度が7を越えると金型にキズや摩耗を生じ易くなるためである。また、充填剤の形状は制限されないが、球形が好ましい。この無機質充填剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、二硫化モリブデン、カオリナイト、炭酸マグネシウム、弗化カルシウム、マグネタイト等が挙げられ、これらを単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0014】有機質充填剤としては熱可塑性、熱硬化型の何れのタイプのものでもよいが、トランスファ成形時の形状保持性を考慮すると熱可塑性(架橋タイプ)のものが好ましい。この有機質充填剤の例としては、架橋アクリル樹脂、架橋ポリスチレン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾ

グアミン樹脂等が挙げられる。これらを単独で使用してもよいし、併用してもよい。更に、上記の無機質充填剤と有機質充填剤とを併用してもよい。また、本発明の離型付与剤には通常の電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料に用いられる各種添加剤（カップリング剤、離型剤、着色剤等）を配合することが出来る。更に上記低分子量ポリオレフィンワックスの熱酸化劣化を防止する目的で酸化防止剤を配合してもよい。この酸化防止剤は公知のものでよく、例えば有機リン化合物、チオエーテル化合物、ヒンダードフェノール化合物等が挙げられる。また、離型持続性を改善する目的でシリコンオイル、

弗素オイル等の潤滑油を配合してもよい。
【0015】上記のエポキシ樹脂組成物を光半導体素子封止用の金型でトランスファ成形して該金型の表面にエポキシ樹脂組成物を付着させ、この表面処理した金型を用いて光半導体素子を封止して光半導体装置を得る。

【0016】

【実施例】次に実施例を説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。原材料は次のものを使用

表

1

項 目	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
YDCN-704	100	100	100	100	100	100
HP-850N	50	50	50	50	50	50
P-100	2	2	2	2	2	2
E250P	50	—	30	—	—	50
110TS	—	40	20	—	—	—
151-P	—	—	—	—	50	—
ホワイトンB	202	—	152	—	202	—
ファインパール	—	192	50	—	—	—

【0019】これらの離型付与剤をトランスファ成形金型（バリ長さ測定用）を用い、成形温度150℃、成形時間3分間、成形圧力7MPaの条件で成形し、厚さが30μm以上のバリ長さを測定した。また、上記の各種離型付与剤をトランスファ成形金型（寸法mmが128×12、7×4t、4個取り）を用い、温度150℃、時間3分、圧力7MPaの条件で1ショット成形した。この際、離型回復剤の硬化性（金型からの離型性）、金型

表

2

項 目	実 施 例			比 較 例			
	1	2	3	1	2	3	4
離型回復剤 バリ長さ(mm) 硬化性 金型残り	6 ○ なし	9 ○ なし	8 ○ なし	43 ○ なし	8 ○ なし	53 × あり	— — あり
CET-1000 連続ショット数(回)	10	9	9	2	1	9	3

*1：硬化性は、○印が良好、×印がカル破損を示す。

【0021】上記の結果から、比較例1は酸化型ポリエチレンワックスの配合量が少なく、離型持続性に乏しい。比較例2は充填剤を所定量含有するため、バリ長

した。（A）成分として東都化成社製オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCN-704、（B）成分として日立化成工業社製フェノール樹脂HP-850N、（C）成分として北興化学社製トリフェニルホスフィンP-100、（D）成分として三洋化成社製酸化型ポリエチレンワックスE250P（分子量2000、酸価20）、同社製酸化型ポリプロピレンワックス110TS（分子量3500、酸価7）及び同社製非酸化型ポリエチレンワックス151-P（分子量2000）、（E）成分として白石カルシウム社製炭酸カルシウムのホワイトンB（平均粒径3.6μm、モース硬度4）及び住友化学工業社製架橋ポリスチレンのファインパール（平均粒径15μm）である。

【0017】上記の原材料を表1に示す重量部で配合し、押し出し機（バレル温度80℃）にて混練後、冷却粉碎し、目的とする粉末状の離型付与剤を得た。

【0018】

【表1】

への離型剤残りの有無を調べた。次に、同金型を用いて同温度、同圧力、1分の成形時間でのCET-1000（日立化成工業社製の光半導体素子用封止材）の連続ショット回数を測定した。また、比較例4として市販の弗素系外部離型剤（セバラックRA-851P）を金型に噴射した場合も調べた。それらの結果を表2に示す。

【0020】

【表2】

さ、硬化性、金型残渣は問題ないものの、ポリオレフィンワックスが非酸化型ポリエチレンワックスのため離型持続性に乏しい。比較例3は、酸化型ポリエチレンワ

クスを所定量含有しているため離型持続性に優れるものの、充填剤を配合していないためバリ長さが大きく、且つ硬化体の強度不足により、金型脱型時にカルが破損する。更に、金型に離型付与剤が残るため、製品にこれが異物として混入し、不良となる。比較例 4 は、離型剤が製品に転写するため離型持続性に乏しく、また、金型に残渣があるため、1 ショットめの製品は透明性が低下する。一方、実施例の離型付与剤は離型持続性に優れ、且

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号 片内整理番号

F I

技術表示箇所

H O 1 L 21/56

T

23/29

23/31

33/00

N

(72) 発明者 中村 泰章

茨城県結城市大字鹿窪1772-2 日立化成
工業株式会社下館工場内

つバリ長さが小さく、硬化性も良好であり、金型に残渣がないことから、製品に離型付与剤が混入しない。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、金型表面に離型性、離型持続性に優れた皮膜を形成出来、この金型を用いて光半導体素子を封止することにより、従来の外部離型剤を使用した場合と比べて、連続ショット数が5倍以上に向上し、安価な光半導体装置を提供することが出来る。